

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-106322

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 21/316
21/31
27/04

識別記号

X 7352-4M

8832-4M

F I

H 0 1 L 21/ 31

27/ 04

B

C

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-249074

(22) 出願日 平成5年(1993)10月5日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 飯島 晋平

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 菅原 安浩

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

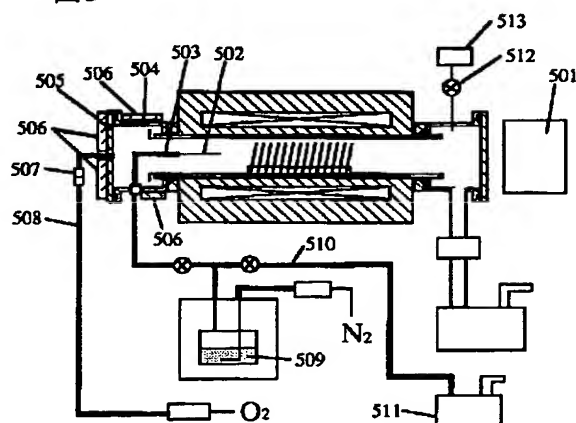
(54) 【発明の名称】 薄膜形成装置および形成方法

(57) 【要約】

【構成】 Taソースが被処理基板に到達するまでの、反応管内も含む全領域において低温領域が生じないように構成した。

【効果】 低温領域がないのでTaソースの凝縮液化を防止することができ、異物の発生や再現性の低下を抑えることなどが可能となって、信頼性の高いTa酸化膜を得ることができ、それを用いるLSIの歩留を向上できる。

図5



501; ポート搬送機構
502; ノズル
503; 加熱ノズル
504; 炉口シール部
505; 炉口シール部扉
506; ヒータ

507; 継手
508; 加熱配管
509; Taソース
510; VENT配管
511; 真空ポンプ
512; バルブ
513; ガス検知器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】被処理基板搬送機構、真空排気機構、ガス流量制御導入機構、および反応炉を備えた横型電気炉方式薄膜形成装置において、前記反応炉に導入した有機タンタルソースガスが前記反応炉内において凝縮液化することを防止する手段を設けたことを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項 2】請求項 1 において、前記反応炉の一方の側にガス導入機構を設け、他方に真空排気機構を設け、被処理基板搬送機構を真空排気機構設置側に設けた薄膜形成装置。

【請求項 3】被処理基板搬送機構、真空排気機構、ガス流量制御導入機構、および反応炉を備えた縦型電気炉方式薄膜形成装置において、反応炉に導入した有機タンタルソースガスが前記反応炉内において凝縮液化することを防止する手段を設けたことを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項 4】請求項 1、2 または 3 において、前記薄膜形成装置で形成する薄膜は、有機ガスと酸化性ガスを原料ガスとし、反応炉内において酸化性ガスは有機ガスに対して、より上流側から層流状に導入する薄膜形成装置。

【請求項 5】請求項 1、2 または 3 において、有機ガスを前記反応炉内に導入する配管内を一定の圧力に保持するための真空排気系は、前記反応炉に接続された前記真空排気機構とは別に設ける薄膜形成装置。

【請求項 6】請求項 1、2 または 3 において、前記反応炉内の残留有機ガス成分を検知する機構を設け、予め設定した設定値以下の濃度を示す信号を受けて扉を開とする制御系を含む薄膜形成装置。

【請求項 7】請求項 1、2 または 3 において、前記薄膜形成装置は、Ta 酸化膜を形成する薄膜形成装置。

【請求項 8】請求項 1 乃至 7 記載の薄膜形成装置を用い、所定の温度に維持した前記反応炉内に予め所定の圧力で酸素を導入し、その後、有機 Ta ソースガスを導入して Ta 酸化膜を形成し、膜形成停止時は先に有機 Ta ソースガスの導入を停止することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 9】請求項 8 において、形成する Ta 酸化膜の厚さが 7 nm 以下である薄膜形成方法。

【請求項 10】請求項 8 乃至 9 の方法により形成するタンタル酸化膜をキャパシタの容量絶縁膜の少なくとも一部として用いることを特徴とするダイナミック型メモリ LSI。

【請求項 11】請求項 8 において、形成するタンタル酸化膜を浮遊ゲートと制御ゲートの層間絶縁膜の少なくとも一部として用いる不揮発性メモリ LSI。

【請求項 12】請求項 8 において、形成するタンタル酸化膜を、負荷素子として用いる多結晶シリコントランジスタのゲート絶縁膜の少なくとも一部として用いるスタ

ティック型メモリ LSI。

【請求項 13】請求項 10、11 または 12 において、LSI の最小加工寸法が、0.3 μ m 以下であるメモリ LSI。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体 LSI 用の薄膜形成装置および形成方法に係り、特に、極薄 Ta 酸化膜を制御性良く形成するのに好適な薄膜形成装置および形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ダイナミック型のランダムアクセスメモリ (DRAM) に代表されるように半導体 LSI の高集積化は著しく進展している。DRAM の高集積化を進める上で顕在化してきた大きな問題の一つにキャパシタの容量が確保できなくなりつつあることが挙げられる。その問題に対処するために、より誘電率の大きい材料を容量絶縁膜として用いる検討がなされている。その材料の一つとしてタンタル酸化膜 (Ta₂O₅、以下 TaO と記述する) がある。また、その形成方法には化学気相堆積法 (CVD 法) が一般に実用化されている。

【0003】図 1 に TaO の形成に用いる装置の一例を示した。ヒータ 101 を内蔵する横型の電気炉 102 内に石英製の反応管 103 が収納されている。反応管内を真空状態にするため炉口側には炉口シール部 104 および、Si 基板 119 が搭載された石英ポート 118 をポート搬送機構 120 によって出し入れするための炉口シール部扉 105 が設けられている。また炉の奥側にも炉奥シール部 106 および炉奥シール部扉 107 が設けられている。炉口側には、恒温槽 111 内に収納された有機系の Ta ソース 112 がバルブ 113 およびガス導入配管 114 を介して接続されている。また、酸化剤としての酸素が流量調整器 116 およびガス導入配管 117 を介して同じく接続されている。一方、炉奥側には排気管 108 および圧力調整弁 109 を介して真空ポンプ 110 が接続されている。真空ポンプ 110 には Ta ソースからのバイパス配管 122 がバルブ 121 を介して接続されている。また、Ta ソースには流量調整器 115 を介して窒素が接続されている。

【0004】このような構成において TaO の形成は次のように行っていた。反応管 103 内を 450℃ 程度に加熱し、安定させておく。Ta ソース 112 は恒温槽 111 により 120℃ に、またガス導入配管 114 およびバイパス配管 122 は 180℃ 程度に加熱安定させておく。反応管内に Si 基板 119 を挿入設置する。一旦、真空排気した後、窒素を導入して (図には示していないが別配管で導入する) 80 Pa 程度の圧力に維持する。Ta ソースに窒素を導入してバルブ 121 を開としバイパス配管 122 を通して配管内を低圧状態にする。その後、バルブ 121 を閉じ、同時に、バルブ 113 を開じ反

3

応管内にTaソースを供給する。また、Taソースの導入と同時に酸素も導入し、別配管から導入していた窒素は停止する。一定時間ガスを導入してTaOを形成した後、Taソースおよび酸素の供給を同時に停止する。一旦真空排気した後、窒素を導入して大気圧に戻し試料を取り出す。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術では、Taソースの凝縮液化に対する考慮が不十分で膜厚の再現性が得られない、あるいはSi基板表面に付着する異物数が極めて多いなどの問題があった。

【0006】図2は反応管内の温度分布を測定した結果である。電気炉体部では均熱領域が存在するが、その前後に位置する炉口シール部および炉奥シール部では温度が低く150℃以下の領域が存在する。図1に示したようにTaソース導入配管114は180℃に加熱されているが、導入された途端に温度の低い雰囲気に接するため、Taソース自身が冷却され炉口シール部の内壁に吸着しやすくなる。極端な場合には凝縮液化してしまう。Taソースは、空気に接すると瞬く間に酸化され酸化物の固体に変化してしまう。この影響は、処理回数が増すほど顕著となる。すなわち、内部に液化したTaソースが残存している状態で試料を取り出すために炉を開放すると空気が炉内に侵入し、液化Taソースと反応して固形物を形成してしまう。これが、ガス導入配管をつまらせて再現性を低下させる原因となったり、あるいは被処理基板に付着する異物数を増加させる原因となる。

【0007】図3はSi基板に付着する異物数、および膜厚の処理回数依存性を調べた結果の一例を示した。膜厚は5nmとなるように条件設定した。異物数は処理回数が増すほどほぼ単調に増加し、一方、膜厚は大きな変化を示しながら次第に薄くなって膜が形成されなくなることを示している。

【0008】これらの問題を回避する一つ的手段として、被処理基板を出し入れする際に空気を巻き込まないような装置を用いれば良いが、この場合にも以下のような問題がある。Taソースが低温領域に吸着あるいは液化することは避けられず、酸素を供給すると吸着Taソースと酸素が反応し、外部からTaソースを供給しなくてもTaOが形成されてしまい結果的に膜厚の制御性を低下させる原因となる。これを回避するために通常は、Taソースと酸素を同時に供給せざるをえない。その結果、膜形成初期において酸素が不足した状態となり所望の組成を有する膜が得られないという問題があった。

【0009】図4は、Si基板上に、上記の同時供給法により形成したTaO膜の膜厚方向の組成をオージェ電子分光法により調べた結果の一例を示している。膜厚は、8nmである。この結果から明かなように、Si基板とTaOの界面、すなわち、TaOの形成初期において酸素が不足している領域が存在している。その領域

4

は2から3nmあり、厚さ5nmのTaOを得ようとする場合に酸素不足領域の占める割合は極めて大きくなり所望の容量が得られないという問題が発生する。

【0010】本発明の目的は、異物の発生や膜厚再現性の低下を回避し、膜形成初期から組成が一定なTaO膜が得られる薄膜形成装置および形成方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、Taソースが被処理基板に到達するまでの全領域において低温領域をなくし、Taソース自身が吸着、液化することを防止することにより達成される。

【0012】

【作用】Taソースとして用いるペンタエトキシタンタル(Ta(OC₂H₅)₅)は、常温常圧では液体であり、反応管内に都合良く導入するためには蒸発気化させる必要がある。蒸発のしやすさを表す蒸気圧は、240℃で660Pa、180℃で66Pa、150℃では13Pa程度である。通常、複数枚の被処理基板に同時にTaOを形成する場合、膜厚の均一性を確保するために反応管内の圧力は20から60Pa程度の範囲内に設定される。したがって、反応管内に効率良くTaソースを供給するにはガス供給系および反応管の低温部分を加熱すれば良い。この加熱により、Taソースの吸着ひいては凝縮液化するのを防止する。

【0013】酸化剤として導入する酸素は、Taソースよりも上流側から層流で流れるように導入する。これによりTaソースが反応管の炉口シール部で滞留するのを防止し、より効果的にTaソースの吸着を防止する。

【0014】Taソースの供給配管内を一定の圧力に維持するためのバイパス配管は反応管を真空排気する排気系とは分離して別系統とする。これにより、同じ系統で排気した場合にTaソースが排気系から反応管内に逆流して異物発生等の原因となっていた問題を回避できる。

【0015】ガス検知器を設けて反応管内の残留ガス濃度を検知することにより扉の開放が可能かどうか、すなわち、空気が巻き込んで良いかどうかの判断情報を得ることができる。これにより、従来、吸着によるTaソースの残留があっても検知することができず、扉開放により空気を巻き込んで異物発生の原因となっていた問題を回避できる。

【0016】

【実施例】(実施例1)図5に、横型CVD装置に本発明を適用した場合の装置構成を示した。炉口シール部504および炉口シール部扉にそれら自身の加熱を可能とするためのヒータ506を設けた。Taソースの供給配管は、流量調整器などの配管抵抗を高める部品を設けることなく、反応管内に延びるノズル502に接続した。ノズル502の低温領域は、ヒータによる加熱ノズル503とした。また、Taソースのバイパス配管510

は、反応管を真空排気するポンプとは別に設けた真空ポンプ511により真空排気するようにした。酸化剤として供給する酸素は、着脱可能な継手507を介して加熱配管508により炉口シール部扉505に接続した。ポート搬送機構501は、ガス供給系側ではなく真空排気系側に設置する構成とした。真空排気系は、排気ボックス等に収納してポンプからの発塵の影響を回避できる。炉口シール部にはバルブ512を介してガス検知器513を設け、扉開放前の大気圧の状態バルブ512を開としTaソースの残留成分の有無を検知できるように構成した。

【0017】図6に、炉口シール部の拡大を示した。酸素は、加熱配管508を通して炉口シール部扉505内に設けた部屋に一旦導入し、細孔620を通して供給するようにした。ポート搬送機構を反対側に設置したことによりノズルの形状は任意に構成することが可能である。ノズル502の先端にさらに枝ノズル621を設けてガスの流れ622を制御することができる。

【0018】本実施例によれば、Taソースが反応管の真空シール部に吸着したり、あるいは凝縮液化することがないので異物の発生を抑え5nm程度の極めて薄いTaOであっても再現性良く成膜できる効果がある。

【0019】(実施例2)ここでは、Taソースの凝縮を防止する他の実施例として図7を用いて説明する。

【0020】通常、半導体用の薄膜形成装置では純度を維持することおよび保守の容易性を確保するため反応炉に石英の二重管を用い、またその前後の真空シール部にはステンレス(SUS)などの金属を用いる。金属と石英ガラスの間で真空をシールするためには、ガラスの損傷を防止するため金属等の硬いシール剤を用いることができず、弾力性に富むOリングを用いざるを得ない。しかし、これらのOリングは耐熱性に乏しく、高温に維持することができないという問題がある。例えば、実施例1の説明に用いた図6の構成ではOリング625自身も加熱されるため弾力性の劣化が激しく、その結果、真空シール性が低下して実用性が乏しくなる問題があった。

【0021】本実施例では図7に示したようにOリング702および703の位置を外側に設け、それに隣接して冷却水路706を設けた。それに伴い石英の外管704の端部にフランジを設け、フランジ面にOリングを接

触させることにより真空シールする構成とした。

【0022】本実施例によれば、真空シール部を200℃程度の高い温度まで加熱することが可能となりTaソースの凝縮を完全に防止すると共に装置の寿命を大幅に拡大できる効果がある。

【0023】(実施例3)実施例1の構成による装置を用いて形成したTaO膜の異物および膜の組成を調べた結果について図8および図9により説明する。

【0024】前に述べたように図3に示した従来装置の結果では、処理回数の増加に伴って異物が増加し、一

方、膜厚は減少して成膜できなくなる状態となっていたが、本実施例ではそのような問題が全く発生することなく極めて再現性の良い結果が得られた。

【0025】図8に、形成膜厚の設定を5nmとしSi基板上への成膜を70回繰り返したときの膜厚および異物数の推移を示した。なお、成膜時の炉口シール部や炉口シール部扉および加熱ノズルの温度は150℃になるように制御した。その結果、膜厚は5nm±5%の範囲内でほとんど変動がなく、また異物数も単位面積当たり10個以下で推移しており良好な結果が得られた。異物数は、成膜処理しなくても同程度の値を示しており、実験環境のバックグラウンドと考えられる。

【0026】図9に、本実施例により形成したTaO膜の深さ方向組成分析結果の一例を示した。図4に示した従来装置によるTaO膜ではSi基板との界面付近にOが不足している膜領域が存在していたが、本実施例によるTaO膜ではそのような現象は見られず、一様な組成分布を示している。従来装置では、装置内部に吸着しているTaソースの悪影響を回避するため、Taソースと酸素の同時供給方式を取らざるを得なかった。一方、本実施例ではTaソースの残留吸着がないため、先に酸素を充分供給した状態でTaソースを供給できるので成膜の初期からほぼ完全なTaO膜を得ることができる。

【0027】本実施例によれば、従来、低温であった装置構成各部を加熱する構成とすることにより、成膜の再現性を確保すると共に異物の発生を抑え、5nm程度の極めて薄い膜でも組成が一様なTaO膜を得られる効果がある。

【0028】(実施例4)本実施例では、縦型LPCVD装置に本発明を適用した例について図10により説明する。

【0029】真空排気系に接続される排気口901を備えた炉口シール部902上に、真空を維持するための石英からなる外管903がOリングを介して載置され、その周囲に電気炉905が設置されている。内部には内管904が設置されている。扉906には台座907が固定され、その上に石英台908および基板ホルダ909が固定され、Si基板910が設置されている。扉906は昇降機構により上下し、図10は上昇して扉が閉まっている状態を示している。

【0030】以上の従来装置構成では電気炉905が炉口シール部902に乗っているため、これより下に位置する部材は温度が上がらず、Taソースが凝縮液化する原因となっていた。

【0031】本実施例では、炉口シール部902および扉906に各々ヒータ915、916を設けて加熱できるようにした。さらに、台座907を金属で構成し、同じくヒータ917を設けて加熱可能とした。実施例1および2で用いた横型CVD装置の場合と異なる点は、台座を加熱することにある。横型の場合には基板ホルダを石

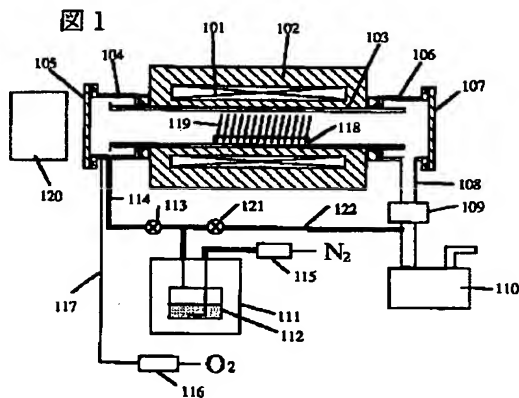
英内管の内壁に直に設置するが、縦型装置の場合、基板ホルダを支えるための支持物が必要となる。TaOを形成する場合には、この支持物に相当する台座907の加熱が重要である。また、横型の場合と同様に酸化剤として用いるO₂は加熱されたO₂導入配管912を通して、一旦、扉906内に導入し、細孔918を介して層流となるように供給する。一方、Taソースは加熱されたTaソース導入配管911から任意の位置に穴を設けたノズル913に供給するが、低温領域に位置する配管は加熱ノズル914で構成する。残留成分の有無は露光

【0032】本実施例によれば、縦型のCVD装置においても炉口シール部や扉等を加熱することにより、従来Taソースが扉内壁などに凝縮して異物の発生原因となったり成膜の再現性を損なう原因となっていた問題を回避できる効果がある。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、TaO膜形成時にTaソースが供給配管等に凝縮液化する問題を回避できるので、異物の発生を抑え、膜厚再現性が良く且つ組成の一定なTaO膜を形成でき、これを用いたLSIの歩留りを向上できる。

【図1】



- | | |
|--------------|--------------|
| 101: ヒータ | 112: Taソース |
| 102: 電気炉 | 113: バルブ |
| 103: 反応管 | 114: ガス導入配管 |
| 104: 炉口シール部 | 115: 流量調整器 |
| 105: 炉口シール部扉 | 116: 流量調整弁 |
| 106: 加熱シール部 | 117: ガス導入配管 |
| 107: 加熱シール部扉 | 118: 石英ポート |
| 108: 排気管 | 119: Si基板 |
| 109: 圧力調整弁 | 120: ポート搬送機構 |
| 110: 真空ポンプ | 121: バルブ |
| 111: 恒温槽 | 122: バイパス配管 |

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の装置構成の一例を示すブロック図。

【図2】反応室内の温度分布を示す説明図。

【図3】従来の装置における異物及び膜厚推移の一例を示す特性図。

【図4】従来の装置で形成したTa酸化膜の組成分析結果の一例を示す特性図。

【図5】本発明の一実施例を説明するブロック図。

【図6】図5の一部の拡大図。

【図7】本発明の第二の実施例の説明図。

【図8】本発明における異物数及び膜厚の推移を示す特性図。

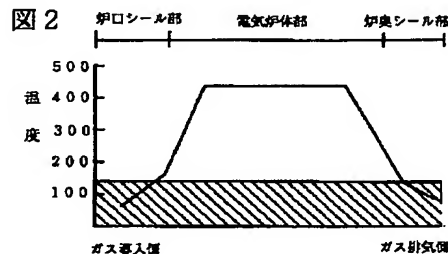
【図9】本発明によるTa酸化膜の組成分析結果の一例を示す特性図。

【図10】本発明の第三の実施例の説明図。

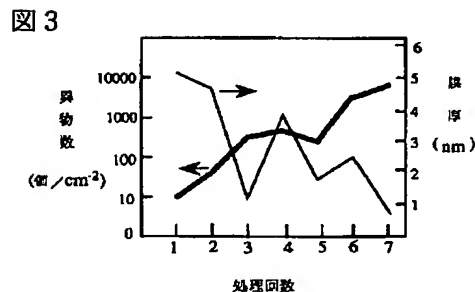
【符号の説明】

501…ポート搬送機構、502…ノズル、503…加熱ノズル、504…炉口シール部、505…炉口シール部扉、506…ヒータ、507…継手、508…加熱配管、509…Taソース、510…VENT配管、511…真空ポンプ、512…バルブ、513…ガス検知器。

【図2】

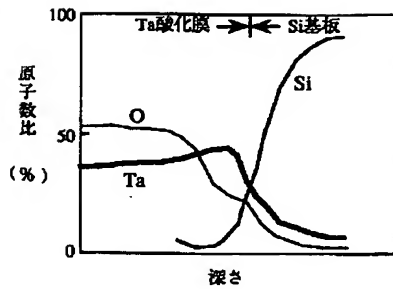


【図3】



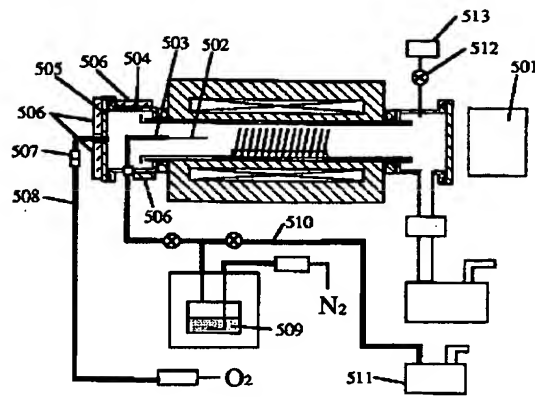
【図 4】

図 4



【図 5】

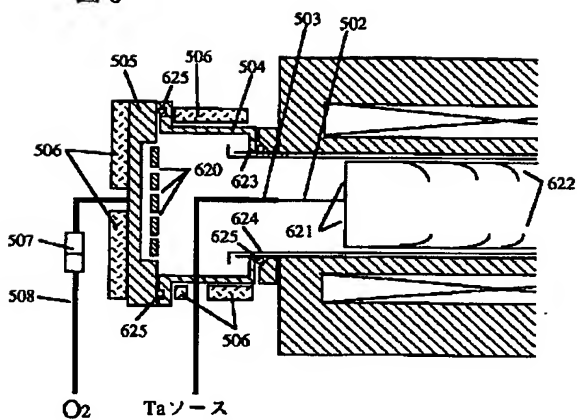
図 5



- | | |
|--------------|-------------|
| 501; ポート搬送機構 | 507; 継手 |
| 502; ノズル | 508; 加熱配管 |
| 503; 加熱ノズル | 509; Taソース |
| 504; 炉口シール部 | 510; VENT配管 |
| 505; 炉口シール部 | 511; 真空ポンプ |
| 506; ヒータ | 512; バルブ |
| | 513; ガス検知器 |

【図 6】

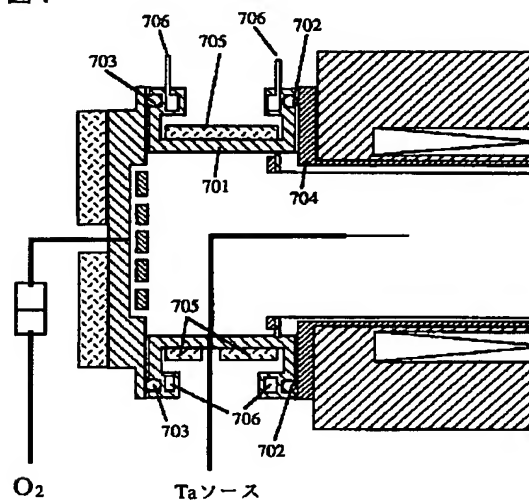
図 6



- | | |
|--------------|------------|
| 501; ポート搬送機構 | 507; 継手 |
| 502; ノズル | 508; 加熱配管 |
| 503; 加熱ノズル | 620; 細孔 |
| 504; 炉口シール部 | 621; 枝ノズル |
| 505; 炉口シール部 | 622; ガスの流れ |
| 506; ヒータ | 623; 外管 |
| | 624; 内管 |
| | 625; Oリング |

【図 7】

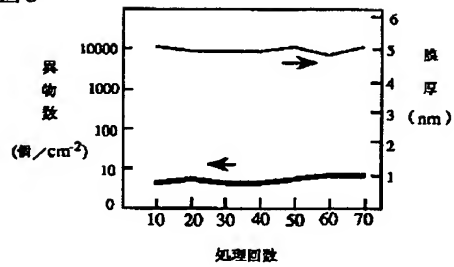
図 7



- | | |
|----------------|-----------|
| 701; 炉口シール部 | 705; ヒータ |
| 702, 703; Oリング | 706; 冷却水路 |
| 704; 外管 | |

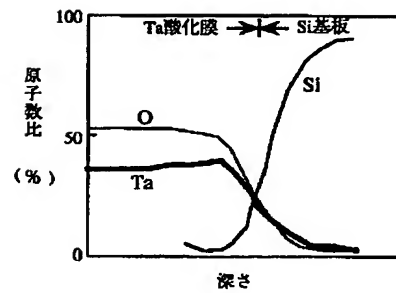
【図 8】

図 8



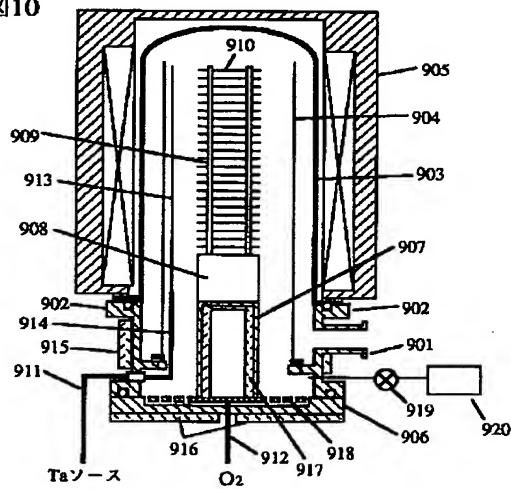
【図 9】

図 9



【図 10】

図 10



- | | |
|-------------|--------------------------|
| 901: 排気口 | 911: Taソース導入配管 |
| 902: 炉口シール部 | 912: O ₂ 導入配管 |
| 903: 外管 | 913: ノズル |
| 904: 内管 | 914: 加熱ノズル |
| 905: 電気炉 | 915: ヒータ |
| 906: 扉 | 916: ヒータ |
| 907: 台座 | 917: ヒータ |
| 908: 石英台 | 918: 細孔 |
| 909: 基板ホルダ | 919: バルブ |
| 910: Si基板 | 920: ガス検知器 |

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H O 1 L 21/822

21/8242

27/108

7210-4M

H O 1 L 27/10

3 2 5 J